

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004908

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-090783  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 0 7 8 3

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 9 0 7 8 3  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社カネカ

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	B040125
【提出日】	平成16年 3月26日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 23/26 C03C 27/10
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市鳥飼西5－2－23
【氏名】	中島 亨
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県高砂市西畑4－13－10
【氏名】	青山 泰三
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	鐘淵化学工業株式会社
【代表者】	武田 正利
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005027
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）、熱可塑性樹脂（B）、及びヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）により架橋されたものであることを特徴とするシール材組成物。

【請求項 2】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）の熔融混練時に、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を添加して、（A）を動的に架橋することを特徴とする請求項 1 記載のシール材組成物。

【請求項 3】

該シール材組成物が、更に、アルコキシシラン化合物（D）を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のシール材組成物。

【請求項 4】

該シール材組成物が、更に粘着付与樹脂（E）を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のシール材組成物。

【請求項 5】

該シール材組成物が、更に可塑剤（F）を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のシール材組成物。

【請求項 6】

該シール材組成物が、更に無機充填材（G）を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のシール材組成物。

【請求項 7】

該熱可塑性樹脂（B）が、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、及びイソブチレン-イソプレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 記載のシール材組成物。

【請求項 8】

該熱可塑性エラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマー、またはウレタン系熱可塑性エラストマーより選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 記載のシール材組成物。

【請求項 9】

該スチレン系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）と、イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）、からなるイソブチレン系ブロック共重合体（B 1）であることを特徴とする請求項 8 記載のシール材組成物。

【請求項 10】

該イソブチレン系ブロック共重合体（B 1）が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）-イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）-芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）、からなるトリブロック共重合体であることを特徴とする請求項 9 記載のシール材組成物。

【請求項 11】

イソブチレン系ブロック共重合体（B 1）が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）-イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）、からなるジブロック共重合体であることを特徴とする請求項 9 記載のシール材組成物。

【請求項 12】

該ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）が、ヒドロシリル基を 3 個以上有し、シロキサンユニットを 3 個以上 200 個以下有するヒドロシリル基含有ポリシロキサンであることを特徴とする請求項 1 ～ 11 記載のシール材組成物。

【請求項 13】

該アルコキシシラン化合物（D）が、炭素-炭素不飽和結合性官能基も有することを特

徴とする請求項 3 ～ 1 2 のいずれかに記載のシール材組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載のシール材組成物からなる、複層ガラスのシーリング材。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載のシール材組成物からなる複層ガラスのスペーサー且つシーリング材。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シール材組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリア性に優れ、特にホットメルト粘着性に優れた新規な樹脂組成物からなるシール材組成物、及びその複層ガラスシール材としての使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、複層ガラスは省エネルギーの観点から注目され、その需要が増加しつづけている。その製造には多くの工程が必要であるため、通常のガラス板に比べコストが高く、さらなる低コスト化が望まれている。

【0003】

現在の複層ガラスの多くは、最低2枚のガラス板をアルミ製スペーサを介して対向させ、両ガラス板との間に中空層を形成してなる。そして、ガラス板とアルミ製スペーサとの間に一次シール材を介在させることによって、中空層を外気から遮断し、対向しているそれらのガラス板の周縁部の内面とスペーサ外周面とで構成された空隙（凹部）をポリスルフィド系またはシリコン系で代表される常温硬化型の二次シール材で封着してなっている。

【0004】

これまで、複層ガラスの製造工程において、種々の簡略化あるいは自動化による生産性改良、ひいてはコストダウンなどが検討され、提案されてきた。例えば、アルミ製スペーサの代わりに乾燥剤を練り込んだ樹脂組成物からなるスペーサを用いる方法も提案されてきている。

【0005】

しかし、こうした常温硬化型シール材を用いた複層ガラスでは、用いられるスペーサの種類を問わず、複層ガラス製造後、シール材の硬化のために長時間の養生を必要とする。そのため養生終了までは製品を出荷できない問題があった。

【0006】

一方、複層ガラスの低コスト化の点からは、乾燥剤を練り込んだ樹脂からなる成形物をスペーサとして用い、二次シール材を用いずに複層ガラスを製造する方法が提案されている（特許文献1）。しかし、このスペーサ用樹脂はスペーサとしては硬度が不足し、実際には上記樹脂からなるスペーサ単独では複層ガラスとしての形状の維持が困難であった。

【0007】

また、押出成形可能な硬質樹脂、例えば、塩化ビニル樹脂やホットメルトブチルなどの熱可塑性樹脂に乾燥剤を練り込んだJIS A硬度95の硬さを有する材料をスペーサとして用いる複層ガラスが知られている（特許文献2）。しかし、このJIS A硬度95の硬さを有する材料を、複層ガラスのスペーサまたはシール材として用いた場合には、複層ガラスのシール部またはガラス板にかかる応力が大きく、シール部の剥離や複層ガラス自体のガラス割れが生じるなどの難点があった。

【0008】

複層ガラスの割れを防止する方法として、結晶性ポリオレフィンとブチル系ゴムからなる樹脂をスペーサとして用い、二次シール材を用いずに複層ガラスを製造する方法が提案されている（特許文献3）。しかし、この組成物では主成分としてコールドフロー性のあるブチル系ゴムを用いているため、使用用途によっては長期耐久性の点で問題があり、シール部の剥離や変形が生じる。

【0009】

他方、イソブチレン単位から構成されるブロックと芳香族ビニル化合物単位から構成されるブロックからなるトリブロック共重合体を弾性シーリング材として複層ガラスに使用する方法（特許文献4）、及び熱可塑性樹脂連続相中に動的に架橋されたゴムからなる分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物からなる複層ガラスシール材（特許文献5）が

それぞれ提案されている。これらの組成物は、ガスバリア性が高くコールドフロー性もないため、上記ブチル系ゴムを主成分とした組成物のようなシール材の変形は抑えられる。しかし、ガラス板とホットメルト粘着させる温度域での熔融粘度が高いため、十分な粘着力が得られず、長期耐久性の点で問題があり、シール部の剥離が生じるという難点がある。

【特許文献1】特公昭61-20501号公報

【特許文献2】特開平7-17748号公報

【特許文献3】特開平10-114552号公報

【特許文献4】WO01/010969号公報

【特許文献5】特開2000-119537号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって現状では、二次シール材を用いずに、複層ガラスとして要求されるスペースのみで寿命、形状維持性、成形性などの特性を全て満足する複層ガラスは知られていない。本発明の目的は、製造後の長時間を要する養生の問題を解消し、かつ、長期的な接着力、形状維持、及びガスバリア性の高い複層ガラス封止材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）、熱可塑性樹脂（B）、及びヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）により架橋されたものであることを特徴とするシール材組成物に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、該シール組成物が、更に、アルコキシシラン化合物（D）を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。

【0013】

好ましい実施態様としては、該シール組成物が、更に粘着付与樹脂（E）を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。

【0014】

好ましい実施態様としては、該シール組成物が、更に可塑剤（F）を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。

【0015】

好ましい実施態様としては、該シール組成物が、更に無機充填材（G）を含有することを特徴とするシール材組成物に関する。

【0016】

好ましい実施態様としては、該熱可塑性樹脂（B）が、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体、及びイソブチレン-イソブレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするシール材組成物に関する。

【0017】

好ましい実施態様としては、該熱可塑性エラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマー、またはウレタン系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とするシール材組成物に関する。

【0018】

好ましい実施態様としては、該スチレン系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）と、イソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）、からなるイソブチレン系ブロック共重合体（B1）であることを特徴とするシール材組成物に関する。

#### 【0019】

好ましい実施態様としては、該イソブチレン系ブロック共重合体（B1）が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）ーイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）ー芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）からなるトリブロック共重合体であることを特徴とするシール材組成物に関する。

#### 【0020】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系ブロック共重合体（B1）が、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）ーイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）からなるジブロック共重合体であることを特徴とするシール材組成物に関する。

#### 【0021】

好ましい実施態様としては、該ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）が、ヒドロシリル基を3個以上有し、シロキサンユニットを3個以上200個以下有するヒドロシリル基含有ポリシロキサンであることを特徴とするシール材組成物に関する。

#### 【0022】

好ましい実施態様としては、該アルコキシシリル基を少なくとも1つ有する化合物（D）が、炭素ー炭素不飽和結合性官能基も有することを特徴とするシール材組成物に関する。

#### 【0023】

更に本発明は、上記シール材組成物からなる、複層ガラスのシーリング材に関する。

#### 【0024】

更に本発明は、上記シール材組成物からなる、複層ガラスのスペーサー且つシーリング材に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明のシール材組成物は、良好なガスバリア性とホットメルト粘着性を有し、形状維持性に優れた材料であり、複層ガラスシール材として好適に使用することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

本発明のシール材組成物は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）、熱可塑性樹脂（B）、及びヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）により架橋されてなるシール材組成物である。ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）による架橋は、一部が架橋されていれば良く、また完全に架橋されていても良い。

#### 【0027】

本発明のシール材組成物は、ホットメルト粘着性を有した樹脂組成物からなることを特徴とし、複層ガラスシール材に好適な樹脂組成物である。

#### 【0028】

本発明でいう末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）とは、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）全量に対して、イソブチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占める重合体のことをいう。末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 $\beta$ -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0029】

芳香族ビニル類としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルー*o*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルー*m*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルー*p*



ーメチルスチレン、 $\beta$ ーメチルー $\alpha$ ーメチルスチレン、 $\beta$ ーメチルー $m$ ーメチルスチレン、 $\beta$ ーメチルー $p$ ーメチルスチレン、2, 4, 6ートリメチルスチレン、 $\alpha$ ーメチルー2, 6ージメチルスチレン、 $\alpha$ ーメチルー2, 4ージメチルスチレン、 $\beta$ ーメチルー2, 6ージメチルスチレン、 $\beta$ ーメチルー2, 4ージメチルスチレン、 $\alpha$ ー、 $m$ ー又は $p$ ークロロスチレン、2, 6ージクロロスチレン、2, 4ージクロロスチレン、 $\alpha$ ークロロー $\alpha$ ークロロスチレン、 $\alpha$ ークロロー $m$ ークロロスチレン、 $\alpha$ ークロロー $p$ ークロロスチレン、 $\beta$ ークロロー $\alpha$ ークロロスチレン、 $\beta$ ークロロー $m$ ークロロスチレン、 $\beta$ ークロロー $p$ ークロロスチレン、2, 4, 6ートリクロロスチレン、 $\alpha$ ークロロー2, 6ージクロロスチレン、 $\alpha$ ークロロー2, 4ージクロロスチレン、 $\beta$ ークロロー2, 6ージクロロスチレン、 $\beta$ ークロロー2, 4ージクロロスチレン、 $\alpha$ ー、 $m$ ー又は $p$ ー $t$ ーブチルスチレン、 $\alpha$ ー、 $m$ ー又は $p$ ーメトキシスチレン、 $\alpha$ ー、 $m$ ー又は $p$ ークロロメチルスチレン、 $\alpha$ ー、 $m$ ー又は $p$ ーブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0030】

脂肪族オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1ーブテン、2ーメチルー1ーブテン、3ーメチルー1ーブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4ーメチルー1ーペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0031】

ジエン類としては、ブタジエン、イソブレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0032】

ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、( $n$ ー、イソ)プロピルビニルエーテル、( $n$ ー、 $sec$ ー、 $tert$ ー、イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0033】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の数平均分子量に特に制限はないが、1,000から500,000が好ましく、5,000から200,000が特に好ましい。数平均分子量が1,000未満の場合、ホットメルト粘着時の粘着性が十分には発現されにくくなる傾向があり、また、500,000を超える場合、ホットメルト粘着時の流動性が低下する傾向がある。なお、本願明細書において数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、ポリスチレン換算で表した値である。

#### 【0034】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)は、イソブチレン単独、又は、イソブチレンと他の単量体とのカチオン重合により製造することができる。

#### 【0035】

本発明におけるアルケニル基とは、本発明の目的を達成するための(A)成分の架橋反応に対して活性のある炭素ー炭素二重結合を含む基であれば、特に制限されるものではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げることができる。

#### 【0036】

本発明の末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の末端へのアルケニル基の導入方法としては、特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示されているような、水酸基等の官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物

を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するためには、アルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下にアリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応を行う方法等が挙げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているように、単量体の重合時に不飽和基を導入することも可能である。この中でも、アリルトリメチルシランとイソブチレン系重合体末端の塩素との置換反応により、末端にアルキル基を導入したものが、確実性の点から好ましい。

#### 【0037】

本発明の末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の末端のアルケニル基の量は、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることが好ましく、少なくとも1個のアルケニル基を末端に有する重合体であることがより好ましい。0.2個未満であると架橋反応が不十分となり高温での溶融粘度が低下し、ホットメルトによるガラス等の基材への接着時に形状を保持しない場合がある。

#### 【0038】

本発明の組成物における末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)の含有量は、併用する各種成分により異なり一概に規定することはできないが、10重量%以上が好ましく、20重量%以上がより好ましい。この値未満では、ガスバリア性が悪化する傾向がある。

#### 【0039】

熱可塑性樹脂(B)としては、特に限定されないが、例えば、プラスチック類、ゴム類、及び熱可塑性エラストマー類よりなる群から選択される少なくとも1種が使用できる。プラスチック類としては、例えば、ポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリスチレン、ABS、MBS、アクリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。ゴム類としては、例えば、ポリエーテル、ポリブタジエン、天然ゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体(ブチルゴム)、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム等が挙げられる。

#### 【0040】

プラスチック類としては、より低温で流動し、かつ、ガスバリア性の高いポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体が好ましい。ポリエチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等が例示される。

#### 【0041】

ゴム類としては、ガスバリア性の観点からイソブチレン-イソプレン共重合体(ブチルゴム)が好ましい。

#### 【0042】

熱可塑性エラストマー類としては、例えば、ポリスチレンブロックとポリブタジエンやポリイソプレンブロック等からなるブロック共重合体であるスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリプロピレン等のポリオレフィン成分とエチレン-プロピレンゴム等のゴム成分からなるオレフィン系熱可塑性エラストマー、結晶性及び非結晶性ポリ塩化ビニルからなる塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタンブロックとポリエーテルブロック等からなるブロック共重合体であるウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステルブロックとポリエーテルブロック等からなるブロック共重合体であるポリエステル系熱可塑性エラストマー、及び、ポリアミドブロックとポリエーテルブロック等からなるブロック共重合体であるアミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

#### 【0043】

上記、熱可塑性エラストマーのうち、軟化点及びガラス面とのホットメルト粘着性の点でスチレン系熱可塑性エラストマー及びウレタン系熱可塑性エラストマーが特に好ましい

#### 【0044】

スチレン系熱可塑性エラストマーとしては制限はないが、例えば、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロックと共役ジエンを構成単量体とする重合体ブロックからなる共役ジエン系ブロック共重合体、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロックと水添共役ジエンを構成単量体とする重合体ブロックからなる水添共役ジエン系ブロック共重合体、及び芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）とイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）からなるイソブチレン系ブロック共重合体（B1）が挙げられ、特にガスバリア性の観点から、イソブチレン系ブロック共重合体（B1）が最も好ましい。

#### 【0045】

なお、共役ジエンを構成単量体とする重合体ブロックとしては、例えば、ポリブタジエンブロック、ポリイソプレンブロック、ブタジエンとイソプレンの組み合わせからなるブロックなどが挙げられる。水添共役ジエンを構成単位とする重合体ブロックとしては、部分的に水添された共役ジエンの重合体ブロック、全部が水添された共役ジエンの重合体ブロック（例えば、エチレンーブチレン共重合体ブロック、エチレンープロピレン共重合体ブロック）などが挙げられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン及びインデンからなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体からなるものを挙げることができ、コストの面から、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン又はこれらの混合物であるものが好ましい。

#### 【0046】

本発明でいうイソブチレン系ブロック共重合体（B1）は、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）とイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）を有しているものであれば特に制限はなく、例えば、直鎖状、分岐状、星状等の構造を有するブロック共重合体、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、マルチブロック共重合体等のいずれも選択可能である。好ましいブロック共重合体としては、物性バランス点から、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）ーイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）ー芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）からなるトリブロック共重合体、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）ーイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）からなるジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック（a）ーイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック（b）からなるアームを3本以上有する星型ブロック共重合体等が挙げられ、特にトリブロック共重合体及びジブロック共重合体が好ましい。これらは所望の物性・ホットメルト加工性を得る為に1種又は2種以上を組み合わせ使用可能である。

#### 【0047】

重合体ブロック（a）は、芳香族ビニル化合物を構成単量体としてなる重合体ブロックであり、その数平均分子量に特に制限はないが、30,000以下であることが好ましい。このような数平均分子量を満足することにより、ホットメルト加工が可能（すなわち高温に加熱した時の熔融粘度が低い）材料が得られる。数平均分子量が30,000以上である場合、高温にしても熔融しがたいことから、そのホットメルト加工が困難である。

#### 【0048】

重合体ブロック（a）の数平均分子量は、更に1,000以上、20,000以下であることが好ましい。重合体ブロック（a）の数平均分子量が低すぎると、室温付近での流動性が上がりコールドフロー性を示すため、形状維持性の点に関して問題が生じる傾向がある。

#### 【0049】

重合体ブロック（a）は芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロックであるが、その芳香族ビニル化合物としては、芳香環を有しかつカチオン重合可能な炭素ー炭素二重結合を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、スチレン、p-メチルス

チレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-ブromoメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。なかでも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン及びインデンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、コストの面から、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、又はこれらの混合物を用いることが特に好ましい。

#### 【0050】

重合体ブロック(a)は芳香族ビニル化合物以外の単量体を含んでいてもよいし含んでいなくてもよい。芳香族ビニル化合物以外の単量体を含む場合には、重合体ブロック(a)全体のなかで芳香族ビニル化合物が60重量%以上を占めることが好ましく、さらに、80重量%以上を占めることがより好ましい。重合体ブロック(a)中の芳香族ビニル化合物以外の単量体としては、芳香族ビニル化合物とカチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、イソブチレン、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 $\beta$ -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0051】

本発明におけるイソブチレン系ブロック共重合体(B1)を構成する重合体ブロック(b)はイソブチレンを構成単量体としてなる重合体ブロックである。重合体ブロック(b)の数平均分子量としては特に限定されず、イソブチレン系ブロック共重合体(B1)全体の数平均分子量が好ましい値になるような値であることが好ましい。

#### 【0052】

重合体ブロック(b)はイソブチレンを構成単量体とするが、イソブチレン以外の単量体を含んでいてもよいし含んでいなくてもよい。イソブチレン以外の単量体を含む場合には、重合体ブロック(b)全体のなかでイソブチレンが60重量%以上を占めることが好ましく、さらに、80重量%以上を占めることがより好ましい。重合体ブロック(b)中のイソブチレン以外の単量体としては、イソブチレンとカチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、上記の芳香族ビニル化合物、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 $\beta$ -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0053】

イソブチレン系ブロック共重合体(B1)において、芳香族ビニル化合物を構成単量体とする重合体ブロック(a)とイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロック(b)の割合に関しては、特に制限はないが、ガスバリア性とホットメルト性のバランスから、重合体ブロック(a):重合体ブロック(b)が重量比で5:95から40:60であることが好ましく、10:90~40:60であることがより好ましい。

#### 【0054】

イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の数平均分子量にも特に制限はないが、ホットメルト粘着性及び加工性の面から、3,000~500,000であることが好ましく、5,000~300,000であることがより好ましい。イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の数平均分子量が上記範囲よりも低い場合には室温付近で高い流動性を示し、一方、上記範囲を超える場合には高温時の流動性の面で不利である。

#### 【0055】

イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の製造方法としては、特に限定されず、公知の重合方法を用いることができるが、構造の制御されたブロック共重合体を得るためには、下記一般式(1)で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主成分とする単量体成分および芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体成分を重合することが好ましい。



【式中、Xはハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシル基及び炭素数1~6のアシロキシル基からなる群から選択される置換基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ、水素原子、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、同一であっ

ても異なっているとしても良い。nは1～6の自然数を示す。]

上記ハロゲン原子としては、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。上記炭素数1～6のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-又はイソプロポキシ基等が挙げられる。上記炭素数1～6のアシロキシ基としては特に限定されず、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等が挙げられる。上記脂肪族炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n-又はイソプロピル基等が挙げられる。上記芳香族炭化水素基としては特に限定されず、例えば、フェニル基、メチルフェニル基等が挙げられる。

#### 【0056】

上記一般式(1)で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式(1)の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

#### 【0057】

(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $C_6H_5C(CH_3)_2Cl$ 〕、1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $1,4-C_6H_4C(CH_3)_2Cl$ 〕、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $1,3-C_6H_4C(CH_3)_2Cl$ 〕、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $1,3,5-(C_6H_3C(CH_3)_2Cl)_3$ 〕、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン〔 $1,3-(C(CH_3)_3)_2C_6H_3C(CH_3)_2Cl$ 〕、5-(tert-ブチル)-1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $1,3-(C(CH_3)_3)_2C_6H_3C(CH_3)_2Cl$ 〕。

これらの中でも特に好ましいのは(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $C_6H_5C(CH_3)_2Cl$ 〕、ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$ 〕、トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン〔 $(C_6H_3(C(CH_3)_2Cl)_3)$ 〕である。【なお(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、( $\alpha$ -クロロイソプロピル)ベンゼン、(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはクミルクロライドとも呼ばれ、ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス( $\alpha$ -クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれ、トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、トリス( $\alpha$ -クロロイソプロピル)ベンゼン、トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはトリクミルクロライドとも呼ばれる】。

#### 【0058】

イソブチレン系ブロック共重合体(B1)を重合により製造する際に、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $TaCl_5$ 、 $VCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； $Et_2AlCl$ 、 $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$ 、 $BCl_3$ 、 $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式(1)で表される化合物に対して0.1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～50モル当量の範囲である。

#### 【0059】

イソブチレン系ブロック共重合体(B1)の重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

#### 【0060】

イソブチレン系ブロック共重合体（B 1）の重合は必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、*n*-プロピルクロライド、*n*-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。

#### 【0061】

これらの溶媒は、イソブチレン系ブロック共重合体（B 1）を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。上記溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1～50 wt %、好ましくは5～35 wt %となるように決定される。

#### 【0062】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30℃～-80℃である。上記重合反応は、バッチ式（回分式又は半回分式）で行ってもよいし、重合反応に必要な各成分を連続的に重合容器内に加える連続式で行ってもよい。

#### 【0063】

また本発明の組成物のガラス板への粘・接着性を改善する等の目的で、熱可塑性樹脂（B）として分子鎖中又は分子鎖末端に各種官能基を有するものを用いることができる。官能基としては、例えば、エポキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基等のエーテル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基等のエステル基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アシルアミノ基等のアミド基、無水マレイン酸等の酸無水物基、シリル基、アリル基、ビニル基等が挙げられる。熱可塑性樹脂（B）は、これらの官能基の1種のみを有していてもよいし、2種以上を有していてもよい。

#### 【0064】

これらの熱可塑性樹脂（B）はプラスチック類、ゴム類、及び熱可塑性エラストマー類の分類に関わらず、少なくとも1種が使用でき、その配合量は特に限定されないが、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系共重合体（A）100重量部に対して1～300重量部が好ましく、更に10～200重量部が好ましい。

#### 【0065】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）の架橋は、いずれの段階で実施しても良いが、分散性等の観点から、熱可塑性樹脂（B）との溶融混練時に動的に架橋することが好ましい。

#### 【0066】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）を架橋する手段は、副生成物の発生がなく、また不要な副反応を起こさない等の利点から、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を架橋剤として用いた架橋を使用することができる。

#### 【0067】

本発明の組成物においては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）の架橋物を得るために用いられるヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）としては、具体的には、ヒドロシリル基を1個以上有し、シロキサンユニットを1個以上500個以下有するヒドロシリル基含有ポリシロキサンを用いる。更に好ましくは、ヒドロシリル基を3個以上有し、シロキサンユニットを3個以上200個以下有するヒドロシリル基含有ポ

リシロキサンを用いる。これらのヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）はヒドロシリル基の個数やシロキサンユニットの個数の異なる２種以上のものを併用してもよく、１種のみを使用しても良い。

# 【００６８】

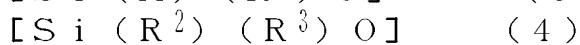
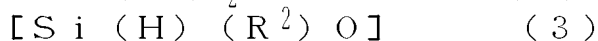
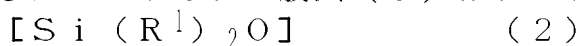
ヒドロシリル基が３個以上のポリシロキサン（C）を使用しない場合、架橋によるネットワークの十分な成長が達成されず、シール材に適したゴム弾性が得られないため、複数種のポリシロキサン（C）を併用する場合は、全ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）における、ヒドロシリル基を３個以上有するヒドロシリル基含有ポリシロキサンの含有量は、１０重量％以上であることが好ましい。

# 【００６９】

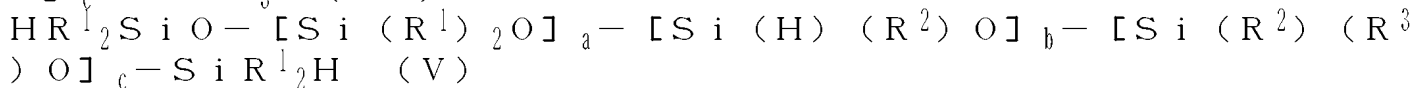
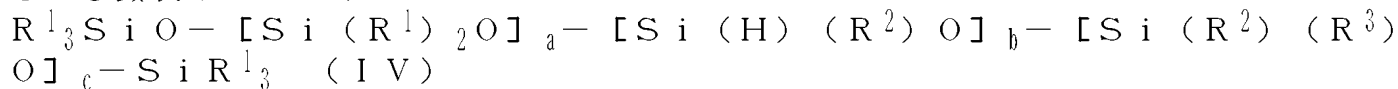
また、シロキサンユニットが５００個を超えると、ポリシロキサンの粘度が高く、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）への分散が不十分となり反応にムラが発生し好ましくない。

# 【００７０】

本発明におけるシロキサンユニットとしては、以下の一般式（２）～（４）が挙げられる。このうち、一般式（３）は、ヒドロシリル基を有するものである。



ヒドロシリル基を３個以上有し、シロキサンユニットを３個以上５００個以下有するヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）としては、下記一般式（IV）または（V）で表される鎖状ポリシロキサン；

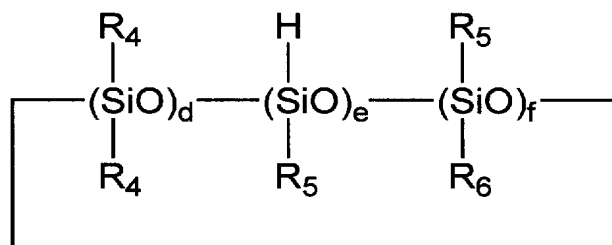


（式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はそれぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基を、 $\text{R}^3$ は炭素数１～１０のアルキル基または炭素数７～１０のアラルキル基を示す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は、 $a \geq 0$ 、 $b \geq 3$ 、 $c \geq 0$ 、 $3 \leq a + b + c \leq 500$ を満たす整数を表す。）

一般式（５）で表される環状シロキサン；

# 【００７１】

## 【化１】



(5)

（式中、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ はそれぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基、 $\text{R}^6$ は炭素数１～１０のアルキル基または炭素数７～１０のアラルキル基を示す。 $d$ 、

e, f は、 $d \geq 0$ 、 $e \geq 3$ 、 $f \geq 0$ 、 $3 \leq d + e + f \leq 500$  を満たす整数を表す。) 等の化合物を用いることができる。

#### 【0072】

$R^3$ 、 $R^6$  の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、上記のうちメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等が挙げられる。また、 $R^3$ 、 $R^6$  の炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、1-フェニル-1-メチルエチル、4-メチルフェニルエチル等が挙げられる。

#### 【0073】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) と、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン (C) は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比 (アルケニル基/ヒドロシリル基) が 0.05 ～ 1.0 の範囲にあることが好ましく、0.1 ～ 5 であることがより好ましい。モル比が 1.0 を超えると、架橋が不十分となり、組成物の強度が低下し易い傾向があり、また、0.05 未満であると、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が多く残り、クラック、ボイドが発生し易く、均一で強度のある硬化物が得られにくくなる傾向がある。

#### 【0074】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (A) とヒドロシリル基含有ポリシロキサン (C) との架橋反応は、2 成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、さらに架橋触媒としてのヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、遷移金属触媒等が挙げられる。

#### 【0075】

有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) -3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス (tert-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなアシルペルオキシド、過安息香酸-tert-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

#### 【0076】

アゾ化合物としては特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾイソブチロバレロニトリル等が挙げられる。

#### 【0077】

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金 (0) -ジアリルトトラメチルジシロキサン錯体等の白金アリルシロキサン等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$  等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもかまわない。

これらのうち、相溶性、架橋効率、スコーチ安定性の点で、白金アリルシロキサンが最も好ましい。



#### 【0078】

上記ヒドロシリル化触媒の使用量としては、特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1}$ ～ $10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3}$ ～ $10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと、硬化が十分に進行しにくくなる傾向がある。また、ヒドロシリル化触媒は高価であるので、 $10^{-1}$ molを超えて用いないのが好ましい。

#### 【0079】

本発明のシール材組成物は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)、熱可塑性樹脂(B)を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)が、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン(C)により架橋されてなることを特徴とするが、各用途に合わせた要求特性に応じて、更に、アルコキシシラン化合物(D)、粘着付与樹脂(E)、可塑剤(F)、及び無機充填材(G)を適宜配合することができる。

#### 【0080】

本発明におけるアルコキシシラン化合物(D)は、アルコキシシリル基を有する化合物であり、基材との長期的な接着性を高める効果があり、必要特性に合わせて適宜使用できる。アルコキシシリル基種は、使用可能な範囲で特に制限ないが、例えば、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基、オキシムシリル基等の加水分解性基を有したものが例示される。アルコキシシラン化合物(D)中に存在するアルコキシシリル基以外の官能基としては、使用可能な範囲で特に制限ないが、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、メルカプト基、水酸基、イソシアネート基、アミノ基、アミド基、グリシジル基等が例示させる。より具体的な例として、エチルシリケート、シリケート縮合物、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン等が例示される。これらのうちで、ビニル基等の炭素-炭素不飽和結合性官能基を有しているアルコキシシラン化合物は、本発明のシール材組成物のガラス接着性の点で特に好ましい。

#### 【0081】

アルコキシシラン化合物(D)は、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良く、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)100部に対し、0.01～50部の範囲で使用するのが好ましい。特に、0.1～30部の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0082】

粘着付与樹脂(E)としては、数平均分子量300～3,000、JIS K-2207に定められた環球法に基づく軟化点が60～150℃である低分子の樹脂であって、ロジンおよびロジン誘導体、ポリテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂およびそれらの水素化物、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂およびその水素化物、芳香族系石油樹脂およびその水素化物、脂肪族芳香族共重合系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂およびその水素化物、スチレンまたは置換スチレンの低分子量重合体が例示される。

#### 【0083】

このような粘着付与樹脂(E)は、ホットメルト粘着性を高める効果がある。このような目的を達成するためには、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体(A)中のイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロックに相溶する粘着付与樹脂(E)を配合することが望ましい。このような粘着付与樹脂(E)としては、例えば、脂環族系石油樹脂およびその水素化物、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂の水素化物、ポリテルペン

樹脂などが好適に用いられる。

#### 【0084】

粘着付与樹脂（E）の配合量は特に限定されないが、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）100重量部に対して1～300重量部であり、ガスバリア性と粘着性の両立の点から、好ましくは1～100重量部である。

#### 【0085】

可塑剤（F）としては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸ジブチルなどの二塩基酸ジアルキル、液状ポリブテン、液状ポリイソブテン、液状ポリイソプレンなどの低分子量液状ポリマーが例示され、これらのいずれも使用することができる。このような可塑剤は、ホットメルト時の流動性を向上させる効果があり、このような目的を達成し、ブリードアウトを防止するためには、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）中のイソブチレンを構成単量体とする重合体ブロックに相溶する可塑剤を配合することが望ましく、パラフィン系プロセスオイル、液状ポリブテン、及び液状ポリイソブテンなどが好適に用いられる。

#### 【0086】

可塑剤（F）の配合量は特に限定されないが、通常、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）100重量部に対して1～300重量部であり、好ましくは1～100重量部である。

#### 【0087】

本発明のシール材組成物には、無機充填材（G）を添加することができる。無機充填材（G）は、本発明のシール材組成物の剛性を向上させる効果があり、使用温度域での形状維持性が向上する効果を有する。無機充填材（G）としては、特に制限はなく従来公知ものを使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、熔融シリカ、結晶シリカ、珪藻土、クレー、タルク、雲母、カオリン、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、ペントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等よりなる群から選択される少なくとも1種を使用することができる。これらのうちで、少量で剛性を向上させる効果を有するカーボンブラックが特に好ましい。

#### 【0088】

無機充填材（G）は、剛性を向上させる効果があり、使用温度域での形状維持性が向上するが、多量の添加はホットメルト時の流動性を悪化させるため、その配合量は末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）100重量部に対して1～100重量部であることが好ましい。

#### 【0089】

本発明のシール材組成物には、更に乾燥剤を添加することができる。乾燥剤としては、ゼオライト、シリカゲル、アルミナが例示され、これらのいずれも使用することができる。このような乾燥剤は、本発明のシール材組成物の水蒸気透過率を減少させ、複層ガラスのガラス板に挟まれた空隙部が湿気によって曇ることを防ぐことができる。乾燥剤の配合量は末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）100重量部に対して1～50重量部であることが好ましい。

#### 【0090】

また、本発明のシール材組成物には、物性を損なわない範囲で、更にヒンダードフェニール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤や紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、難燃剤等を適宜配合することができる。公知のプロッキング防止剤、帯電防止剤、着色剤、無機ないし有機抗菌剤、滑剤なども加えることができる。

#### 【0091】

末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）と熱可塑性樹脂（B）の溶融混合時に、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）を、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）で動的に架橋し、本発明のシール材組成物を製造する場合は、以下に例示する方法によって好ましく行うことができる。

#### 【0092】

例えば、ラボプラスチックミル、ブラベンドー、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を用いて製造する場合は、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）以外の全ての成分を均一になるまで熔融混練し、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を添加して架橋反応が十分に進行したのち、熔融混練を停止する方法を採用することができる。

#### 【0093】

また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の熔融混練装置を用いて製造する場合は、（1）ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）以外の全ての成分を、予め押出機等の熔融混練装置によって均一になるまで熔融混練した後、ペレット化し、そのペレットにヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）をドライブレンドした後、さらに押出機等の熔融混練装置で熔融混練して、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体（A）を動的に架橋することによって、あるいは、（2）ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）以外のすべての成分を押出機等の熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中からヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を添加してさらに熔融混練し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体（A）を動的に架橋することによって、本発明の末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体（A）の架橋物と、熱可塑性樹脂（B）からなる熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法等を採用することができる。

#### 【0094】

熔融混練と同時に動的架橋を行う上記の方法を行うに当たっての混練条件としては、熱可塑性樹脂（B）が熔融する温度以上であればよく、260℃以下が好ましい。

#### 【0095】

本発明のシール材組成物は、さらに必要に応じ、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成型方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形等によって成形することができる。

#### 【0096】

本発明の樹脂組成物は、ガスバリア性に優れ、ホットメルト粘着性を有していることから、ガラス用封止材、ガスケット、医療用キャップ・シール材、食品用シール材、自動車内外装シール材、土木・防水シート、粘着テープ等の各種シール材、封止材として好適に使用することができ、その中でも複層ガラス用封止材として好適に使用することができる。

#### 【0097】

本発明のシール材組成物の複層ガラスシーリング材、及びスペーサー且つシーリング材としての施工方法に関しては、特に制限はないが、例えば成形操作と連続して成形物を、2枚以上のガラス板が対向配置された複層ガラス材料の端部に配置して複層ガラスを製造できる。この場合成形機から出た高温の組成物を用いることにより、ガラス板との高い接着性（ホットメルト粘着性）が得られる。また、アプリケーションタなどの装置を用いて組成物の温度低下を抑制しながら、複層ガラス材料に適用することもできる。この装置としては加熱可能なものが好ましい。

#### 【0098】

本発明の樹脂組成物をシール材として用いた複層ガラスの構成に使用するガラス板は特に制限されず、通常、建材、車両などに広く使用されている窓、ドアなどのガラス板、強化ガラス、合わせガラス、金属網入りガラス、熱線吸収ガラス、さらには、熱線反射ガラス、低反射率ガラスなどのように、内面に金属や他の無機物を薄くコーティングしたガラス板、有機ガラスと呼ばれるアクリル樹脂板、ポリカーボネート板などが挙げられる。また、複層ガラスは2枚のガラス板から構成されるものでもよく、3枚以上のガラス板から構成されるものでもよい。

#### 【0099】

また、必要に応じて、本発明の組成物が接するガラス面に溶剤に溶解した接着剤やブラ

イマーを塗布し風乾しておき、適当な直径のシリンダーを有する汎用の押出機を用い、前記樹脂組成物を、例えば80～200℃の温度で熔融させ、適当な先端形状をもつダイから押出ながら、2枚のガラス板間に介在させて冷却することによって形成することもできる。

#### 【0100】

この複層化の方法は一例であって、本発明の樹脂組成物からなる複層ガラス封止材を使用した複層ガラスの製造方法自体は上記方法に限定されず、例えば、前記樹脂組成物から予め所望形状のスペーサを成形しておき、これを例えば2枚のガラス板で熱圧着させて形成してもよい。

#### 【実施例】

##### 【0101】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

##### 【0102】

（製造例1）【末端にアルケニル基を有するイソブチレン系共重合体（APIB）の製造】

2Lセパラブルフラスコに、三方コック、熱電対、攪拌シールをつけ、窒素置換を行った。窒素置換後、三方コックを用いて窒素をフローした。これにシリンジを用いてトルエン785ml、エチルシクロヘキサン265mlを加えた。溶剤添加後、カールフィッシャー水分計にて水分量を測定した。測定後、-70℃程度まで冷却した。イソブチレンモノマー277ml（2933mmol）を加えた。再度-70℃程度まで冷却後、p-ジクミルクロライド0.85g（3.7mmol）およびピコリン0.68g（7.4mmol）をトルエン10mlに溶解して加えた。反応系の内温が-74℃となり安定した時点で、四塩化チタン19.3ml（175.6mmol）を加えて重合を開始した。重合反応が終了した時点（90分）で、75%アリルトリメチルシラン／トルエン溶液1.68g（11.0mmol）を添加し、さらに2時間反応させた。その後、50℃程度に加熱した純水で失活させ、さらに有機層を純水（70℃～80℃）で3回洗浄し、有機溶剤を減圧下80℃にて除去し、数平均分子量が45500、1分子あたり2.0個の末端アシル基を含有したイソブチレン系共重合体を得られた。

##### 【0103】

尚、本願明細書中の数平均分子量はWaters社製510型GPCシステム（溶媒としてクロロホルムを使用し、流量は1mL／分とした）により測定し、ポリスチレン換算の値を示した。

##### 【0104】

（製造例2）【スチレンーイソブチレンスチレントリブロック共重合体（SIBS）の製造】

2Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）456.1mL及び塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）656.5mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー232mL（2871mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.647g（2.8mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g（14mmol）を加えた。次にさらに四塩化チタン8.67mL（79.1mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー77.9g（748mmol）、n-ヘキサン23.9mLおよび塩化ブチル34.3mLの混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、約40mLのメタノールを加えて反応を終了させた。

#### 【0105】

反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のイソブチレン系トリブロック共重合体を得た。尚、スチレン添加前のイソブチレン重合体の数平均分子量は50,000であり、スチレン重合後のブロック共重合体の数平均分子量は67,000であった。

#### 【0106】

（製造例3）【スチレンーイソブチレンージブロック共重合体（SIB）の製造】

500mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）84.9mL及び塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）122.2mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー78.3mL（828.8mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。クミルクロライド0.217g（1.4mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド0.12g（1.4mmol）を加えた。次にさらに四塩化チタン1.54mL（14.0mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から120分撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、スチレンモノマー9.48g（91.0mmol）を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから45分後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

#### 【0107】

反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のイソブチレン系ジブロック共重合体を得た。尚、数平均分子量は48000であった。

#### 【0108】

（実施例1～9、及び比較例1、2）

まず、表1に示す割合で予め【A】成分、架橋触媒、及び【D】成分のビニル系アルコキシシラン化合物を120℃以下の条件下溶融混合する。この混合物と【B】、【E】、【F】、【G】、及び架橋触媒成分を表1に示す割合で、100～180℃の条件下、ラボプラストミル（東洋精機社製）を用いて十分に溶融混練した後【C】成分を混練下に添加し、動的に架橋する。その後更に残りの【D】成分（ビニル系以外）を添加し溶融混練することにより、シール材組成物を製造した。

#### 【0109】

【透湿度試験片の製造】

得られた樹脂組成物を100～200℃の条件下で加熱プレスし、1mm厚シートを製造した。

#### 【0110】

【ガラス粘着性、形状維持性試験片の製造】

得られた樹脂組成物を100～200℃の条件下で加熱プレスし、10mm幅×50mm長×12mm厚に成形した。この試験片を50mm幅×50mm長×5mm厚の2枚のガラス板に挟み、100～170℃のオーブン内で30分養生することによって試験片を製造した。

#### 【0111】

【評価方法】

（透湿度）

JIS Z 0208に従い、40℃、90%RHでの透湿度を測定した。

#### 【0112】

（形状維持性試験）

片側のガラス板を固定し、他方のガラス板に3Kgの荷重を15分間かけ、25℃の温度条件下で被荷重側のガラス板の下降移動量を測定し、移動量が0.5mm以下のものを

○、それ以上を×とした。結果を表 1 に記す。

【0113】

(ガラス接着性試験)

2 枚のガラス板間隔が初期 (製造後) の 10 % 伸び変形した状態で、25℃の温度条件下 1 週間放置し、ガラスと材料界面との粘接着度合いを観察し、接着面積が変形させる前 (初期) と変わらないものを○、剥離がみられたものを×とした。結果を表 1 に記す。

【0114】

また、以下に実施例及び比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

【0115】

【実施例等記載成分の内容】

APIB：末端にアルケニル基を有するイソブチレン系共重合体 (製造例 1)

SIBS：スチレンーイソブチレンーすチレントリブロック共重合体 (製造例 2)

SIB：スチレンーイソブチレンージブロック共重合体 (製造例 3)

TPU：熱可塑性ポリウレタンエラストマー (パンデックス T-1375、ディックバイエルポリマー社製)

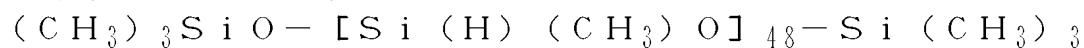
PP：ポリプロピレン (グラントポリプロ J 215W、グラントポリマー社製)

PE：ポリエチレン (ハイゼックス 2200J、三井住友ポリオレフィン社製)

EOC：エチレンーオクテン共重合体 (ENGAGE 8150、ダウ社製)

IIR：ブチルゴム (ブチル 065、日本合成ゴム社製)

架橋剤 1：下記の化学式で表されるポリシロキサン



架橋剤 2：酸化亜鉛 4 部、ステアリン酸 1 部、硫黄 2 部、テトラメチルチウラムジスルフィド 1 部、及びジベンゾチアジルジスルフィド 0.5 部の混合物

ビニル系：ビニルトリメトキシシラン

メタクリル系：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

アミノ系：3-アミノプロピルトリメトキシシラン

石油樹脂：(アルコン P-100、荒川化学社製)

パラフィン系：プロセスオイル (PW-380、出光興産社製)

ポリブテン系：(出光ポリブテン 300H、出光石油社製)

CB：カーボンブラック (F 200、旭カーボン社製)

架橋触媒 Pt：0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジアルケニルジシロキサン錯体、3 重量%キシレン溶液

【0116】

【表 1】

成分	名称	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	実施例7	実施例8	実施例9
A	APIB	100	100	100	100	100	100	100		100	100	100
	IIR								100			
B	SIBS	30			30	30						50
	SIB		100	100	70	70						
	TPU						30					
	PP							25				
	PE								25			
	EOC										25	
C	IIR											100
	架橋剤1	0.9	1.2		1.2	1.2	0.9	0.9		0.9	1.2	1.2
D	架橋剤2								8.5			
	ビニル系	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	メタクリル系				3		1	1	1	1	1	
	アミノ系	3	4	4		3		3	3	3	3	
E	石油樹脂	35	40	40	40	40	20	20	20	20	20	35
F	パフアイン系						20					
	ポリブテン系	20			10	10	20	80	80	80	80	10
G	CB	20	20	20	20	20	15					30
架橋触媒	Pt	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05	0.05
形状保持性		○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラス接着性		○	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○

透湿度は、実施例 1 ～ 9 、比較例 1 及び 2 全てにおいて  $6 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$  以下であり、良好な値を示した。

【0117】

しかし、実施例 1 ～ 9 の、本発明のアルケニル末端イソブチレン系重合体のヒドロシリ

ル化による架橋組成物が、ガラス接着性及び形状維持性に優れていたのに対し、架橋を行わなかった比較例 1 はコールドフロー性が高く容易に変形し、スペーサーとしての役割を十分に発揮できない結果であった。また、イソブチレン系のゴムであるブチルゴムを硫黄により架橋した比較例 2 は、形状保持性はあるものの、ガラス接着性が不十分で容易に剥離するものであった。これは、ガラスとの接着性に対し、ヒドロシリル化反応によって導入されるシロキサン部位、若しくは部分的な  $\text{Si-H}$  の加水分解による  $\text{Si-OH}$  基の生成が効果的に作用したことを示していると考えられる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリア性、ホットメルト粘接着性、及び形状保持性に優れた樹脂組成物からなるシール材、特に複層ガラスに適したシール材を提供する。

【解決手段】 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）、熱可塑性樹脂（B）、及びヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）を含有する組成物であって、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（A）が、ヒドロシリル基含有ポリシロキサン（C）により架橋されてなることを特徴とするホットメルト粘着性を有したシール材組成物により達成される。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 0 9 4 1

19900827

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

0 0 0 0 0 0 9 4 1

20040901

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ